

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-186148

(P2000-186148A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 G 77/16

識別記号

F I

C 0 8 G 77/16

テマコード(参考)

4 J 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-363101

(22)出願日 平成10年12月21日(1998. 12. 21)

(71)出願人 000221111

ジーイー東芝シリコン株式会社
東京都港区六本木6丁目2番31号

(72)発明者 原田 幸伸

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(72)発明者 高木 明

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(74)代理人 10007/849

弁理士 須山 佐一

Fターム(参考) 4J035 BA12 CA01K EA01 EB03
LA03 LB20

(54)【発明の名称】 球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 平均粒子径と、平均粒子径に対する標準偏差のばらつきを制御可能な球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子。

【解決手段】 (A)一般式： $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$

……(I)(式中、Rは置換または非置換のアルキル基を表す)で表されるメチルトリアルコキシシランを、2～600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の電気伝導度に調整した酸性水中で加水分解して、一般式： $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ ……

(II)で表されるメチルシラントリオールおよび/またははその部分縮合物の水/アルコール溶液を得る工程と、

(B)メチルシラントリオールおよび/またははその部分縮合物の水/アルコール溶液に、アルカリ性水溶液を添加、混合し、この混合溶液を静置状態において、メチルシラントリオールおよび/またははその部分縮合物を重縮合反応させ、球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を形成させる工程とを含むことを特徴とする。

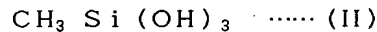
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式：



(式中、Rは置換または非置換のアルキル基を表す)で表されるメチルトリアルコキシシランを、2～600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の電気伝導度に調整した酸性水中で加水分解して、

一般式：



で表されるメチルシラントリオールおよび/またはその部分縮合物の水/アルコール溶液を得る工程と、

(B) 前記メチルシラントリオールおよび/またはその部分縮合物の水/アルコール溶液に、アルカリ性水溶液を添加、混合し、この混合溶液を静置状態において、前記メチルシラントリオールおよび/またはその部分縮合物を重縮合反応させ、球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を形成させる工程とを含むことを特徴とする球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の製造方法。

【請求項2】 前記(A)の工程において、メチルトリアルコキシシランを加水分解するとき使用する水の量を、メチルトリアルコキシシラン1モルに対して1～50モルの範囲とし、この水に酸性触媒を加えて、2～600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の電気伝導度に調整した酸性水中で前記メチルトリアルコキシシランの加水分解を行わせることを特徴とする請求項1に記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の製造方法。

【請求項3】 前記(B)の工程において、理論樹脂濃度が7.6%以下で加水分解を行わせることを特徴とする請求項1又は2に記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の製造方法。

【請求項4】 加水分解に使用する酸性にされる前の水が電気伝導度2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の製造方法。

【請求項5】 加水分解反応が、10～60℃の範囲の温度で、1～6時間を要して行われることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の製造方法に関し、さらに詳しくは、平均粒子径と、平均粒子径に対する標準偏差のばらつきを制御可能な球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を得る方法としては、次のような方法が知られている。

【0003】特開昭63-77940号公報には、メチ

ルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物、あるいはメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物と有機溶剤との混合液を上層にし、アンモニアおよび/またはアミンと有機溶剤の混合液を下層にして、これらの界面でメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物を加水分解・重縮合させて、粒子の形状が真球状で、粒度分布が平均粒子径の±30%の範囲である球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を得る方法が開示されている。

【0004】この製造方法で得られたポリメチルシルセスキオキサン微粒子は、粒子の形状が真球状で、疎水性が高く、凝集性が小さく、比重が小さいという特徴を有している。

【0005】このような特性を生かして、このポリメチルシルセスキオキサン微粒子は、塗料、プラスチック、ゴム、化粧品、紙などへの滑り性付与、分散性向上、光拡散機能付加を目的とした改質用添加剤として用いられている。

【0006】しかしながら、このような球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の製造方法は、メチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物を加水分解・重縮合する反応界面の維持が複雑であり、時間と装置容積に対する生産効率が低いという問題点がある。

【0007】この問題点を解決するため、本発明者らのひとりとはオルガノトリアルコキシシランを加水分解して得られるオルガノシラントリオールおよび/またはその部分縮合物の水/アルコール溶液に、アルカリ性水溶液を添加して、混合後、静置することからな球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の製造方法を提案した(特願平8-203484号)。

【0008】この製造方法によると、加水分解・重縮合する反応界面の複雑な維持を必要とせず、したがって均一な反応状態によって加水分解・重縮合反応を行うことができ、時間と装置容積に対する生産効率が大幅に改善される。

【0009】この製造方法で得られる球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子は、それ以前に提案された製造方法に比較して、平均粒子径が制御されている。

【0010】このため、この製造方法で得られる球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子は、プラスチックに配合して液晶表示装置の光拡散板を製造するための光拡散材料や、高画質用ビデオテープの走行安定性を高めるための滑り性付与剤として用いられている。

【0011】ところで、最近、球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を配合した応用製品が増えるにつれて、応用製品のさらなる性能の向上を目的として、粒子径の単分散化、つまり平均粒子径に対する標準偏差の低減(ばらつきの減少)が望まれるようになってきている。

【0012】しかしながら、上記した従来の方法では、平均粒子径と標準偏差の精密な制御を同時に行うことができないという問題があった。

【0013】

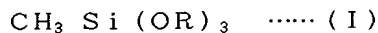
【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来の問題を解消すべくなされたもので、平均粒子径が1～10 μ mの範囲で、しかも平均粒子径に対する標準偏差のばらつきの小さい、好ましくは標準偏差が平均粒子径の10%以下に精密に制御された球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を効率よく製造できる方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成するために検討を重ねた結果、メチルトリアルコキシシランを加水分解してメチルシラントリオールおよび/またはその部分縮合物の水/アルコール溶液を得る工程において、加水分解に用いる水の電気伝導度を加水分解用の酸触媒により2～600 μ S/cmに調整して加水分解反応を制御し、このようにして得られたメチルシラントリオールおよび/またはその部分縮合物の水/アルコール溶液に、アルカリ性水/溶液を添加して、速やかに均一混合した後、静置することにより、上記の目的を達成し得ることを見出して、本発明を完成するに至った。

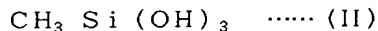
【0015】すなわち、本発明の球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の製造方法は、

(A)一般式：



(式中、Rは置換または非置換のアルキル基を表す)で表されるメチルトリアルコキシシランを、2～600 μ S/cmの電気伝導度に調整した酸性水中で加水分解して、

一般式：



で表されるメチルシラントリオールおよび/またはその部分縮合物の水/アルコール溶液を得る工程と、(B)前記メチルシラントリオールおよび/またはその部分縮合物の水/アルコール溶液に、アルカリ性水溶液を添加、混合し、この混合溶液を静置状態において、前記メチルシラントリオールおよび/またはその部分縮合物を重縮合反応させ、球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を形成させる工程とを含むことを特徴としている。

【0016】なお、本発明において、酸やアルカリの濃度単位に電気伝導度を用いたのは、酸やアルカリの使用量が非常に小さく重量単位では誤差が大きくなるためである。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法の第一工程((A)の工程)は、前記一般式(I)で表されるメチルトリアルコキシシランを、水に酸性触媒を加えて、2

～600 μ S/cmの電気伝導度に調整した酸性水中で加水分解して、前記一般式(II)で表されるメチルシラントリオールおよび/またはその部分縮合物の水/アルコール溶液を得る工程である。

【0018】本発明に用いられるメチルトリアルコキシシランとしては、例えば公知の方法によりメチルトリクロロシランを適当なアルコールでアルコキシ化したものを使用し得る。すなわち、一般式(I)におけるRが、メチル、エチル、ブチルのようなアルキル基；および2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-プロポキシエチル、2-ブトキシエチルのようなアルコキシ置換炭化水素基であるものが例示され、加水分解速度が大きいことから、メチル、エチル、および2-メトキシエチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。このような好ましいメチルトリアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシランおよびメチルトリス(2-メトキシエトキシ)シランが例示され、1種又は2種以上混合したものが用いられる。

【0019】メチルトリアルコキシシランの加水分解は、水に酸性触媒を加えて、2～600 μ S/cmの電気伝導度に調整した酸性水中で行われる。

【0020】酸性触媒に用いられる酸としては、有機酸、無機酸のいずれも使用可能である。

【0021】有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、クエン酸などを例示することができるが、電気伝導度の制御が容易で、かつ生成したポリメチルシラントリオールの部分縮合反応の制御が容易であることから、酢酸が特に好ましい。

【0022】無機酸としては、最終的に得られるポリメチルシルセスキオキサン微粒子の用途を制限するようなイオン性物質などの不純物を残さないものであればどのような無機酸も使用可能であるが、入手が容易であることから、塩酸が特に好ましい。

【0023】なお、メチルトリアルコキシシランに不純物として微量含有される塩化水素やメチルトリクロロシランのようなオルガノクロロシラン類の存在は、加水分解に使用する水の電気伝導度を変動させ加水分解反応に影響を与えて、最終的に得られるポリメチルシルセスキオキサン微粒子の平均粒子径および、その標準偏差の精密な制御という本発明の目的達成のための障害となるので、極力避けなければならない。

【0024】加水分解に使用する水としては、電気伝導度が2 μ S/cm以下のイオン交換水が適している。

【0025】酸の使用量は、使用する水の量により異なるため、酸を水に溶かした酸水溶液の電気伝導度により管理することが望ましい。

【0026】本発明における加水分解に用いる酸水溶液の電気伝導度は2～600 μ S/cmである。2 μ S/cm

cm未満の場合、十分な加水分解の進行が得られず、粒度分布の標準偏差が平均粒子径の10%より大きい、つまり粒子径のばらつきの大きいポリメチルシルセスキオキサン微粒子になりやすい。

【0027】また、電気伝導度が $600\mu\text{S}/\text{cm}$ を超える場合、加水分解反応が制御しづらく、最終的に得られるポリメチルシルセスキオキサン微粒子の平均粒子径の任意の制御ができなくなる。

【0028】加水分解反応に用いる水の量は、メチルトリアルコキシシラン1モルに対して1～50モルの範囲にあることが好ましい。水の量が1モル未満の場合、加水分解が十分に進行せず、50モルを超える場合には、最終的に得られるポリメチルシルセスキオキサン微粒子の収量が低下して生産効率が低下するようになる。

【0029】ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の平均粒子径は、加水分解時に使用する水の量により制御することができる。また、平均粒子径の標準偏差は、加水分解時の電気伝導度により制御することが可能である。

【0030】加水分解反応は特に制限されないが、メチルシラントリオールおよび／またはその部分縮合物を収率良く、なおかつ平均粒子径およびその標準偏差を精度良く制御するには、10～60℃の範囲の温度を1～6時間保持した状態で反応を行うことが好ましい。

【0031】このようにして、第一工程にて用いられたメチルトリアルコキシシランの加水分解によって、メチルシラントリオールおよび／またはその部分縮合物が、加水分解に消費された以外の過剰の水と、反応によって生成したアルコールまたは置換アルコールとの混合液に溶解した溶液の形で得られる。

【0032】本発明の製造方法の第二工程（（B）の工程）は、第一工程で得られた、または、さらに水で希釈して得られたメチルシラントリオールおよび／またはその部分縮合物の水／アルコール溶液（以下、シラノール溶液という）から、重縮合反応により、球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を得る工程である。

【0033】この第二工程の反応は、第一工程で得られたシラノール溶液にアルカリ性水溶液を速やかに添加、混合し、均一に混合された反応系を、さらに速やかに静置状態に置くことによって行われる。

【0034】第二工程で用いられるアルカリ性水溶液は、塩基性を示す水溶液であり、第一工程で用いられた酸の中和剤として作用するとともに、さらに第二工程の重縮合反応の触媒としても作用する。

【0035】このようなアルカリ性水溶液に用いるアルカリ性物質としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；アンモニア；およびモノメチルアミン、ジメチルアミンのような有機アミン類を例示することができる。これらの中でも、得られる球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の用途を制限するような微量の不純物を残さないこ

とから、アンモニアおよび有機アミン類が好ましく、除去が容易なことからアンモニアが特に好ましい。

【0036】アルカリ性水溶液の使用量は、酸を中和するとともに、重縮合反応の触媒として有効に作用する量であり、また速やかに添加、混合し、均一に混合された反応系を、ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の生成・析出の前に速やかに静置状態に置くことが可能な時間を維持できる量である。

【0037】すなわち、中和に必要な量を超えることを前提として、たとえば、濃度0.1～0.5%のアンモニア水溶液を、第一工程で得られた、またはさらに水で希釈したシラノール溶液100重量部に対して、0.5～5重量部である。

【0038】また第二工程における理論樹脂濃度は、7.6%以下が好ましく、より好ましくは7.5%以下である。

【0039】第二工程においては、シラノール溶液を反応容器に仕込み、該シラノール溶液中に、上記のアルカリ性溶液を添加して、攪拌などの任意の手段により、速やかに均一に混合する。添加方法は、最小限の混合時間内に有効に添加できる方法であれば特に限定されず、シラノール溶液の上から添加しても、ノズルなどを介してシラノール溶液中に送入してもよい。混合時間は、アルカリ触媒を反応系に溶解させるのに必要な、適切には最小限の時間であり、たとえば、5～30℃、好ましくは10～20℃の温度において、添加時間を含めて0.5～10分、好ましくは0.5～3分かけて行う。

【0040】均一に混合した後、系を静置して、重縮合を完結させる。静置は、好ましい平均粒子径および平均粒子径の10%以下の標準偏差を可能にし、時間と装置容積に対する効率も優れることから、たとえば上記の混合温度のまま2～24時間、好ましくは2～10時間行う。

【0041】標準偏差の小さい微粉末を得るには、静置状態の確立完了から微粒子の生成・析出までの時間的な間隔が大きいほうが好ましい。

【0042】第二工程で重縮合反応を行うことにより、球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を、水／アルコール混合液中にディスパーションまたはゾルとして得ることができる。

【0043】本発明によって得られる球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子は、このようなディスパーションまたはゾルの形のまま用いることができ、また、必要に応じて、さらにろ過、乾燥、解砕などの適当な処理を施して、微粉体として回収することもできる。

【0044】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の平均粒子径の制御と同時に、標準偏差をも平均粒子径の10%以下に制御可能である。

【0045】本発明の製造方法は、従来法では平均粒子径の制御と同時に、標準偏差を平均粒子径の10%以下に制御することが困難であつた1~10 μ mの平均粒径領域における球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の製造に適用するときに、最も効果的である。

【0046】本発明の製造方法によって得られた球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子は、有機溶媒に不溶で、しかも非溶融性であり、その表面は親水性および潤滑性に優れ、無機系粉末より比重が小さい一方で、有機系粉末より耐熱性に優れ、そのうえ凝集性が少なく、分散性に優れるという特徴を有している。さらに最大の特徴として、平均粒子径の標準偏差が極めて小さく制御されることによる粒子径の均一化により、これまでにない滑り性およびころがり性付与にすぐれ、なおかつ均一な光反射あるいは光拡散作用を有する。

【0047】したがって、このような特徴を生かして、塗料、プラスチック、ゴム、紙、化粧品などに充填剤や滑り性向上剤として、あるいは光学液晶表示装置への光拡散機能付加を目的としたプラスチック改質用添加剤として有用である。

【0048】

【実施例】以下、実施例および比較例によって、本発明をさらに詳しく説明する。これらの例において、部は重量部を表す。本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0049】【実施例1】

第1工程

温度計、還流器および攪拌器を備えた反応容器に、電気伝導度計（東亜電波工業（株）製 CM-11P）を用いて測定した電気伝導度が1.02 μ S/cmの水3600部を仕込み、酢酸を添加して混合溶液の電気伝導度を5.19 μ S/cmとした。この溶液を25℃で攪拌しながら、この中にメチルトリメトキシシラン600部を添加したところ、加水分解が進行し、約15分で温度が35℃まで上昇した。さらに攪拌を2時間継続したのち、18℃まで冷却してシラノール溶液を得た。このシラノール溶液の電気伝導度は3.76 μ S/cmであつた。

【0050】第2工程

第1工程で得られたシラノール溶液を18℃で攪拌しながら、0.37%のアンモニア水溶液を130部添加し、3分間攪拌したのち、攪拌を停止して4時間静置した。この工程において、アンモニア水溶液を添加して約9分後に粒子が析出して反応容器全体が白濁した。

【0051】この反応溶液を4時間静置した後、200メッシュの金網を通過させてから、吸引ろ過を行い湿ケーキを得た。これを200℃で12時間乾燥し、白色粉末を得た。

【0052】この粉末を電子顕微鏡で観察したところ粒子形状は真球状であつた。この粉末を粒度分布測定装置（COULTER（株）製 LS100Q）を用い、屈折率を1.425に設定して測定したところ、平均粒子径は4.645 μ m、標準偏差は0.44 μ mであつた。

【0053】この粉末を磁性ろつばに入れ、空気中で900℃に加熱して熱分解させたところ、残量は89.0%であつた。これはポリメチルシルセスキオキサンが酸化熱分解して二酸化ケイ素になる理論量の89.6%に近い値である。また、この熱分解物をX線分析した結果、非晶質シリカであることが確認された。

【0054】【実施例2】

第1工程

温度計、還流器および攪拌器を備えた反応容器に、電気伝導度1.37 μ S/cmの水400部を仕込み、さらに塩酸を添加して混合溶液の電気伝導度を4.97 μ S/cmとした。この溶液を25℃で攪拌しながら、メチルトリメトキシシラン600部を添加したところ、加水分解が進行し、約27分で温度が36℃まで上昇した。さらに攪拌を1時間半継続して、均一なシラノール溶液を得た。

【0055】第2工程

第1工程で得られたシラノール溶液に水3200部を添加して均一な溶液とした。このシラノール溶液の電気伝導度は2.36 μ S/cmであつた。このシラノール溶液を13℃まで冷却し、そのままの温度で攪拌を続けながら、0.37%のアンモニア水溶液を130部添加し、3分間攪拌したのち、攪拌を停止して4時間静置した。

【0056】この工程において、アンモニア水溶液を添加して約12分後に粒子が析出して反応容器全体が白濁した。4時間静置後の反応溶液を、200メッシュの金網を通過させてから、吸引ろ過を行い湿ケーキを得た。これを200℃で12時間乾燥し、白色粉末を得た。

【0057】この粉末を電子顕微鏡で観察したところ粒子形状は真球状であつた。この粉末を粒度分布測定装置で測定したところ、平均粒子径は1.774 μ m、標準偏差は0.15 μ mであつた。

【0058】【実施例3~10】仕込む水の量を表1のようにした以外は実施例2と同様にしてポリメチルシルセスキオキサン微粒子を得た。得られた粒子の形状、平均粒子径および標準偏差を表1に示した。

【0059】得られた粒子の形状、平均粒子径および標準偏差を表1に示した。

【0060】

【表1】

		実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
第 1 工程	水 (部)	119	238	358	477	596	715	853	1800
	メチルトリメトキシシラン (部)	600	600	600	600	600	600	600	600
	理論樹脂分 (部)	295.6	295.6	295.6	295.6	295.6	295.6	295.6	295.6
	塩酸添加後の水の電導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	57.2	57.2	57.2	4.98	4.98	4.98	4.98	4.98
	反応開始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	24	24	25	23.5	23	23	21	21
	反応ピーク温度 ($^{\circ}\text{C}$)	53	52	53	54	54	54	50	50
	加水分解時間	3.0	2.5	2.5	2.0	2.0	2.0	1.5	1.6
第 2 工程	水 (部)	3481	3362	3242	3123	3004	2885	2647	1800
	0.37%アンモニア水溶液 (部)	130	130	130	130	130	130	130	130
	理論樹脂濃度 (wt%)	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
	アンモニア添加後の電導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	293	285	283	275	271	295	288	280
	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	14	14	14	17	17	13	14	16
	白濁までの所要時間 (分)	8.5	11	11	10	10	14	14	12
粒子性状	粒子形状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状
	平均粒子径 (μm)	1.653	1.689	1.717	1.804	1.864	2.120	2.328	3.081
	標準偏差 (μm)	0.16	0.16	0.16	0.17	0.18	0.20	0.23	0.30

これらの実施例は、第一工程でのシラン1モルに対する水のモル数と塩酸添加後の伝導度（塩酸の添加量）を変化させ、第二工程で使用するアンモニア量を固定し、なおかつ添加する水の量を制御しすべての実施例における樹脂分濃度を固定したものである。これらの実施例から粒径の変化や標準偏差の保持が第二工程のアンモニア量に影響されないことがわかる。

【0061】[実施例11～14]加水分解反応終了後に添加する水の量を表2のようにした以外は実施例2と同様にしてポリメチルシルセスキオキサン微粒子を得た。得られた粒子の形状、平均粒子径および標準偏差を表2に示した。

【0062】

【表2】

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実験例1	実験例2	実験例3
第 1 工程	水 (部)	400	400	400	400	400	400	400
	メチルトリメトキシシラン (部)	600	600	600	600	600	600	600
	理論樹脂分 (部)	295.6	295.6	295.6	295.6	295.6	295.6	295.6
	塩酸添加後の水の電導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	5.51	5.51	522	522	50.7	50.7	50.7
	反応開始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	24	24	21	21	22	22	22
	反応ピーク温度 ($^{\circ}\text{C}$)	31	31	54.5	54.5	48	48	48
	加水分解時間 (時間)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
第 2 工程	水 (部)	5400	4320	3086	2700	2400	2700	2700
	0.37%アンモニア水溶液 (部)	130	130	130	130	130	130	130
	理論樹脂濃度 (wt%)	4.5	5.4	7.0	7.3	7.7	8.1	8.9
	アンモニア添加後の電導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	325	294	262	251	245	231	203
	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	15	15	14	14	17	15	15
	白濁までの所要時間 (分)	9	10	9.5	10	10.5	11	12.5
粒子性状	粒子形状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状
	平均粒子径 (μm)	1.127	1.349	2.472	2.755	3.218	3.614	4.526
	標準偏差 (μm)	0.09	0.12	0.22	0.27	0.62	0.72	1.1

これらの実施例と以下の実験例は、第二工程における理

論樹脂分が標準偏差に与える影響を検討したもので、理

論樹脂濃度が7.5%を越えた比較例において標準偏差が大きくなっていることがわかる。

【0063】(実験例1~3)加水分解反応終了後に添加する水の量を表2のようにした以外は実施例2と同様にしてポリメチルシルセスキオキサン微粒子を得た。得られた粒子の形状、平均粒子径および標準偏差を第2表に示した。これらの標準偏差は実施例11~14に比して大きなものであった。

【0064】[実施例15~17]第2工程において添加するアンモニア水の量を表3のようにした以外は実施例1と同様にしてポリメチルシルセスキオキサン微粒子を得た。得られた粒子の形状、平均粒子径および標準偏差を表3に示した。

【0065】

【表3】

		実施例15	実施例16	実施例17
第1工程	水(部)	3600	3600	3600
	メチルトリメトキシシラン(部)	600	600	600
	理論樹脂分(部)	295.6	295.6	295.6
	酢酸添加後の水の電導度($\mu\text{S}/\text{cm}$)	5.16	5.06	5.41
	反応開始温度($^{\circ}\text{C}$)	15	27	15
	反応ピーク温度($^{\circ}\text{C}$)	25.5	30.5	20
	加水分解時間(時間)	2.5	2.5	2.5
第2工程	0.37%アンモニア水溶液(部)	50	75	200
	理論樹脂濃度(wt%)	7.0	6.9	6.7
	アンモニア添加後の電導度($\mu\text{S}/\text{cm}$)	113	137	1129
	反応温度($^{\circ}\text{C}$)	14	16	9.5
	白濁までの所要時間(分)	30	24.5	14
粒子性状	粒子形状	真球状	真球状	真球状
	平均粒子径(μm)	6.804	5.355	3.526
	標準偏差(μm)	0.59	0.52	0.35

これらの実施例は、酸の種類による影響を検討したものであるが、酸の種類は影響がないことがわかる。

【0066】[実験例4~8]第1工程において添加するメチルトリメトキシシランの量を表4のようにし、第2工程において添加するアンモニア水の量を150部にした以外は実施例1と同様にしてポリメチルシルセスキ

オキサン微粒子を得た。得られた粒子の形状、平均粒子径および標準偏差を第4表に示した。これらの標準偏差は実施例に示された同様の粒子径を持つ粒子に比して大きいものであった。

【0067】

【表4】

		実験例 4	実験例 5	実験例 6	実験例 7	実験例 8
第 1 工 程	水 (部)	3600	3500	3600	3600	3600
	メチルトリメトキシシラン (部)	800	1000	1200	1400	1600
	理論樹脂分 (部)	394.1	492.6	591.2	689.7	788.2
	酢酸添加後の水の電導度 ($\mu S/cm$)	5.05	5.00	4.98	5.08	5.03
	反応開始温度 ($^{\circ}C$)	27.5	28	27.5	28	27
	反応ピーク温度 ($^{\circ}C$)	34	35.5	35	36	35.5
	加水分解時間 (時間)	2.0	1.5	2.0	2.0	2.0
第 2 工 程	0.37%アンモニア水溶液 (部)	150	150	150	150	150
	理論樹脂濃度 (wt%)	8.6	10.3	11.8	13.3	14.5
	アンモニア添加後の電導度 ($\mu S/cm$)	330	308	286	237	202
	反応温度 ($^{\circ}C$)	14.5	14.5	15.5	14	15
	白濁までの所要時間 (分)	10	12	14.5	17	19
粒 子 性 状	粒子形状	真球状	真球状	真球状	真球状	真球状
	平均粒子径 (μm)	3.916	4.047	4.242	5.010	7.386
	標準偏差 (μm)	0.49	0.92	0.94	1.18	12.9

これらの実験例は、第二工程での水による希釈の有無
(第一工程での理論樹脂分) および理論樹脂濃度の影響
を比較したものであるが、希釈による影響はなく、理論

樹脂濃度が標準偏差に影響していることがわかる。
【0068】